



TITLE:

## 數種觸媒の熱傳導率の測定

AUTHOR(S):

菅原, 菅雄; 近藤, 禎造

---

CITATION:

菅原, 菅雄 ...[et al]. 數種觸媒の熱傳導率の測定. 化学研究所講演集 1944, 13: 124-135

ISSUE DATE:

1944-03-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73737>

RIGHT:

## 數種觸媒の熱傳導率の測定

喜 多 研 究 室

工學博士 菅 原 菅 雄

工 學 士 近 藤 禎 造

### 1. 緒 言

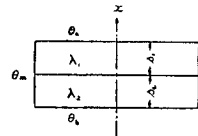
觸媒を使用する合成化學は最近著しい發達をなし、その工業化が着々實現されつゝあるが、その工業化に際して最も重要な問題の一は反應爐の設計である。抑々化學反應には夫々最適溫度及び壓力があつて、この状態の下に於て最も有效な反應を起す。勿論この最適状態の範圍には廣狹があつて、或場合には相當廣い範圍に於て有效な反應を起すこともあるが、或場合にはその範圍が極めて狭く、この状態から少し異ると全然反應を起さない様なこともある。この最適範圍が廣い場合には裝置の設計に大きな困難を伴はないが、若しこの最適範圍が狭い場合にはその反應爐の設計に多大の苦心を要する。例へば Fischer 法によるガソリンの合成に於てはコバルト觸媒又は鐵觸媒を使用し、壓力 1 at. の下に約 180°C 又は 240°C で反應せしめるが、この場合の溫度變化の許容範圍は數度に過ぎない。即ち溫度が最適溫度より數度異る時は最早目的とするガソリンが得られない。しかもこの最適溫度は觸媒使用中に變化するため時間と共に多少調節せねばならぬ。然るに反應爐内の溫度は決して一樣でなく場所によつて異る。従つてこの場所による溫度の差を數度の範圍に保持せねばならぬ。この爲には反應爐の傳熱壁を密接して設けねばならぬからその構造が複雑になる。これに反しバナジウムを觸媒として硫酸を製造する場合には溫度範圍が廣く 450~550°C 位である。従つて斯様な場合の反應爐の設計は比較的容易である。ガソリンの合成に際してはかなりの反應熱を發生する。然るに化學實驗室でこの實驗を行ふ場合には熱損失が大であるため常に加熱する事によつてこれを最適溫度に保持する必要がある。然るに中間工業試驗例へば毎時 100 m<sup>3</sup> のガスを使用する如き反應爐に於ては充分な熱絶縁を施せば發生熱量と損失熱量とが略々釣合ふ位である。更に實際工業に使用する 1000 m<sup>3</sup> 反應爐に於ては發熱量が損失熱量より多いため適當な冷却を行はねばならぬ。従つて反應爐の設計にはその傳熱状態を充分研究しておく必要がある。

斯の如く傳熱問題は化學工業に於て屢々重要な役割を演ずるに拘らず、現在までこれに關す

る研究が極めて少いのは、化學反應そのものの研究のため他を顧る餘裕がなかつたからであらう。製造化學の工業化の成否が熱の利用如何にかゝり、傳熱問題がその主要な一役を擔ふ事を考へ、筆者等は現在觸媒充填層の傳熱問題の研究を進めてゐるが、その一端として觸媒の熱傳導率の測定方法と測定結果に就て述べる。

## 2. 比較法とその理論的考察

比較法とは熱傳導率の既知なる物質と未知なる物質とを比較して未知の熱傳導率を知らんとする方法で、比較的簡單で精密な結果が容易に得られる方法である。第1圖の如く熱傳導率及び厚さが夫々  $\lambda_1, \lambda_2; s_1, s_2$  なる二平板を重ね合せ、上下の面の溫度を夫々  $\theta_a, \theta_b$  に保つものとする。（尚以下の取扱に於ては平板の形は圓形とする。）然る時は側面よりの熱損失がないものとすれば、この二平板を通る熱量は相等しく、且つ  $x$  方向に直角な任意の斷面における溫度は一定であるから次の關係が成立する。



第 1 圖

$$\lambda_2 = \frac{\theta_a - \theta_m}{\theta_m - \theta_b} \frac{s_2}{s_1} \lambda_1 \quad \dots\dots\dots (1)$$

茲に  $\theta_m$  は兩板に接する面に於ける溫度を示す。式中の  $s_1, s_2, \theta_a, \theta_m$  及び  $\theta_b$  は測定出来るから、第一の平板の熱傳導率  $\lambda_1$  が既知である時は第二の平板の熱傳導率  $\lambda_2$  を容易に求める事が出来る。又若し  $\lambda_2$  が既知なる時も同様にして  $\lambda_1$  を求めることが出来る。

次に側面よりの熱損失がない時は式(1)より  $\theta_m$  は次の如くなる。

$$\theta_m = \frac{\theta_a + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{s_1}{s_2} \theta_b}{1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \frac{s_1}{s_2}} \quad \dots\dots\dots (2)$$

然るに實際には側面よりの熱損失があり、冷却の影響を受けて實際に示す溫度  $\theta'_m$  (二平板の接する面の中心に於ける溫度) は  $\theta_m$  とは異なる筈である。即ち  $\theta_m$  の代りに我々は測定に際して  $\theta'_m$  を知るのであるから、式(1)に於て  $\theta_m$  の代りに  $\theta'_m$  を代入する時は或誤差を伴つてくる筈である。故にこの誤差を或一定の限度内に止めるには二平板の寸法を如何にとればよいかと云ふ問題が起る。棚澤博士の研究によると熱傳導率の測定値の誤差を1%以内に止める爲の條件は次の如くである。

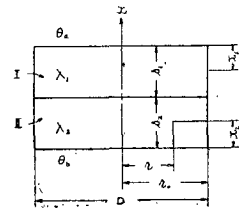
$$\lambda_1 = \lambda_2, \quad s_1 = s_2 \text{ の場合 } \frac{D}{s_1 + s_2} \geq 5$$

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \approx 0, \quad \frac{s_1}{s_2} \approx 0 \text{ の場合 } \frac{D}{s_1 + s_2} \gtrsim 10$$

茲に  $D$  は圓板の直徑である。

これで知られる様に兩平板の熱傳導率及び厚さが等しい時は平板の厚さに對して直徑が比較的小さくても誤差が少いが、兩平板の熱傳導率及び厚さの差の大きい時は圓板の直徑を大ならしめる必要がある。而して  $D/(s_1+s_2)$  を 10 より大きくすれば安全であるが、實驗に際して試験板の厚さを餘り小にする時は、二平板の間に挿入した溫度測定用の熱電對の指示溫度が兩板間に介在する物質によつて影響されて誤差が大きくなり、又工作の精度の點からも厚さを相當大きくとる事が望ましい。従つてこれに相當して圓板の直徑を大きくせねばならぬが、試験板を大きくすることは時にはその製作上から難點があり、又これに必要な加熱板を大きくすることは變形その他の點から望ましくない。故に實際問題としては  $D/(s_1+s_2)$  の値は出来るだけ小さい方がよい。以下  $\lambda_1, \lambda_2, s_1$  及び  $s_2$  が夫々任意の有限な値を有する場合に就て考へる。

第 2 圖に於て圓板の中心軸を  $x$  軸にとり、圓板 I 及び II の熱傳導率を  $\lambda_1, \lambda_2$ 、厚さを  $s_1, s_2$ 、直徑を  $D$  とし、 $x$  軸に直角な斷面の位置を表はす  $x_1$  及び  $x_2$  を圖の如く夫々外端面から測るものとする。而して任意の斷面における溫度を外氣溫度を基準として夫々  $\theta_1$  及び  $\theta_2$  とし、兩外端面は加熱又は冷却によつて一定溫度  $\theta_a$  及び  $\theta_b$  に保つものとする。然る時は圓板 I に對して次の微分方程式が成立する。



第 2 圖

$$\frac{d^2 \theta_1}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\theta_1}{dr} + \frac{d^2 \theta_1}{dx_1^2} = 0 \quad \dots\dots\dots(3_1)$$

而して限界條件としては

$$\left. \begin{array}{l} x_1=0 \text{ の時 } \theta_1=\theta_a \\ r=r_0 \text{ の時 } \theta_1=0 \end{array} \right\} \quad \dots\dots\dots(4_1)$$

式 (4<sub>1</sub>) で  $r=r_0$  の時  $\theta_1=0$  なることは外側面の溫度が外氣溫度に等しい事を示してゐてこれは側面の熱傳達率が無限大の場合の状態で實際には側面溫度と外氣溫度との間には一定の差がある。しかし物質の熱傳導が小さく、側面の熱傳達率が比較的大きい時は  $r=r_0$  に於て  $\theta_1 \cong 0$  の條件が成立し、しかも誤差の研討には安全側にあるから茲ではこの條件が成立するものとする。次に圓板 II に對しては上と同一形の微分方程式及び境界條件が成立する。即ち

$$\frac{d^2 \theta_2}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\theta_2}{dr} + \frac{d^2 \theta_2}{dx_2^2} = 0 \quad \dots\dots\dots(3_2)$$

$$\left. \begin{array}{l} x_2=0 \text{ の時 } \theta_2=\theta_b \\ r=r_0 \text{ の時 } \theta_2=0 \end{array} \right\} \quad \dots\dots\dots(4_2)$$

次に兩圓板の接觸面に於ては溫度分布の相等しいこと及びこの面における熱傳導の條件から次

の二式が成立する。

$$\left. \begin{aligned} (\theta_1) x_1 = s_1 &= (\theta_2) x_2 = s_2 \\ \lambda_1 \left( \frac{d\theta_1}{dx_1} \right)_{x_1=s_1} &= -\lambda_2 \left( \frac{d\theta_2}{dx_2} \right)_{x_2=s_2} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(5)$$

式(5)の第二式に於て右邊が負號になつてゐるのは  $x_1$  と  $x_2$  の方向が反對の爲であり、 $(\theta_1)x_1=s_1$  等は  $x_1=s_1$  における  $\theta_1$  の値等を示す。

式(3<sub>1</sub>)を解くために

$$\theta_1 = \phi_1(r) \psi_1(x_1) \dots\dots\dots(6)$$

とおく。但し  $\phi_1(r)$  は  $r$  のみの函数、 $\psi_1(x_1)$  は  $x_1$  のみの函数を示す。式(6)を式(3<sub>1</sub>)に代入すると次の如くなる。

$$\frac{1}{\phi_1} \left( \frac{d^2\phi_1}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\phi_1}{dr} \right) + \frac{1}{\psi_1} \frac{d^2\psi_1}{dx_1^2} = 0 \dots\dots\dots(7)$$

式(7)に於て第一項は  $r$  のみの函数であり、第二項は  $x_1$  のみの函数であるから式(7)が成立するには次の二式が成立すればよい。但し  $n$  は定數を示す。

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2\phi_1}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\phi_1}{dr} + n^2\phi_1 &= 0 \\ \frac{d^2\psi_1}{dx_1^2} - n^2\psi_1 &= 0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(8)$$

式(8)の第一式は零次の Bessel 微分方程式であるから  $\phi_1$  は次の如くに與へられる。

$$\phi_1 = A'_1 J_0(nr) + B'_1 Y_0(nr)$$

茲に  $A'_1$  及び  $B'_1$  は積分定數で、 $J_0(nr)$  及び  $Y_0(nr)$  は夫々零次の第一種及び第二種の圓壙函数を示す。而して  $Y_0(nr)$  は  $r=0$  に於て無限大となる。然るに今の場合は圓板の中心に於て温度は無限大にはならぬから  $B'_1=0$  でなければならぬ。従つて

$$\phi_1 = A'_1 J_0(nr) \dots\dots\dots(9)$$

又式(8)の第二式の解は次の如くなる。但し  $C'_1$  及び  $D'_1$  は積分定數を示す。

$$\psi_1 = C'_1 \sinh nx_1 + D'_1 \cosh nx_2 \dots\dots\dots(10)$$

式(6), (9) 及び (10) から  $\theta_1$  は次の如くなる。

$$\theta_1 = \phi_1 \psi_1 = A_{1n} (\sinh nx_1 + B_{1n} \cosh nx_1) J_0(nr) \dots\dots\dots(11)$$

茲に  $A_{1n}$  及び  $B_{1n}$  は夫々積分定數を示す。然るに式(4<sub>1</sub>)の第二の境界條件即ち外側面温度が零なる條件から

$$\left. \begin{aligned} J_0(nr_0) &= J_0(N) = 0 \\ N &= nr_0 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(12)$$

即ち  $N$  は  $J_0(N)=0$  の根を示す。故に  $\theta_1$  の解は次の如く與へられる。

$$\left. \begin{aligned} \theta_1 &= \sum_N A_{1n} (\sinh NX_1 + B_{1n} \cosh NX_1) J_0(NR) \\ X_1 &= \frac{x_1}{r_0}, \quad R = \frac{r}{r_0} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(13_1)$$

茲に  $\sum_N$  は  $J_0(N)=0$  の總ての根に對する和を示す。

次に式 (4<sub>1</sub>) の第一の境界條件から次式が成立する。

$$\theta_a = \sum_N A_{1n} B_{1n} J_0(NR)$$

上式に任意函數を圓壩函數の級數として表はす公式を用ひると

$$A_{1n} B_{1n} = \frac{2}{NJ_1(N)} \theta_a \quad \dots\dots\dots(14_1)$$

以上と全く同一の手續によつて式 (3<sub>2</sub>) を解くと次式を得る。

$$\left. \begin{aligned} \theta_2 &= \sum_N A_{2n} (\sinh NX_2 + B_{2n} \cosh NX_2) J_0(NR) \\ X_2 &= \frac{x_2}{r_0}, \quad R = \frac{r}{r_0} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(13_2)$$

$$A_{2n} B_{2n} = \frac{2}{NJ_1(N)} \theta_b \quad \dots\dots\dots(14_2)$$

更に式 (13<sub>1</sub>) 及び (13<sub>2</sub>) を式 (5) に代入すると次の二條件式を得る。

$$A_{1n} (\sinh NS_1 + B_{1n} \cosh NS_1) = A_{2n} (\sinh NS_2 + B_{2n} \cosh NS_2) \quad \dots\dots\dots(15_1)$$

$$\lambda_1 A_{1n} (\cosh NS_1 + B_{1n} \sinh NS_1) = -\lambda_2 A_{2n} (\cosh NS_2 + B_{2n} \sinh NS_2) \quad \dots\dots\dots(15_2)$$

$$\text{但し} \quad S_1 = s_1/r_0, \quad S_2 = s_2/r_0$$

以上 (14<sub>1</sub>), (14<sub>2</sub>) (15<sub>1</sub>) 及び (15<sub>2</sub>) の四式から夫々の  $N$  に對する未知定數  $A_{1n}$ ,  $B_{1n}$ ,  $A_{2n}$ , 及び  $B_{2n}$  の値を求める事が出来るから、これらの内  $A_{1n}$ ,  $B_{1n}$  又は  $A_{2n}$ ,  $B_{2n}$  を夫々式 (13<sub>1</sub>) 及び式 (13<sub>2</sub>) に代入し、 $X_1=S_1$  又は  $X_2=S_2$  とし、 $R=0$  とおけば所要の溫度  $\theta'_m$  を求める事が出来る。

以上は一般論であるが、特別の場合を除いては兩板の厚さを等しくするのが普通であるから、次にはこの場合のみを考へる。即ち

$$s_1 = s_2 = s, \quad S_1 = S_2 = S \quad \dots\dots\dots(16)$$

而して  $\lambda_1$  と  $\lambda_2$  とは同一でないからその比を  $k$  とする。即ち

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = k$$

として上式を整理すると結局次の結果が得られる。

$$\theta'_m = \sum_N \frac{2(1-\tanh^2 NS)}{NJ_1(N)(1+k)} \cosh NS (k\theta_a + \theta_b) = m_1\theta_a + m_2\theta_b \quad \dots\dots\dots(17)$$

$$\text{但し} \quad \left. \begin{aligned} m_1 &= \frac{k}{1+k} \sum_N \frac{2(1-\tanh^2 NS)}{NJ_1(N)} \cosh NS \\ m_2 &= \frac{k}{1+k} \sum_N \frac{2(1-\tanh^2 NS)}{NJ_1(N)} \cosh NS \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(18)$$

次に  $\theta'_m$  が熱傳導率に及ぼす影響を就て考へる。式(1)に於て  $s_1 = s_2$ ,  $\theta_m = \theta'_m$  とおけば

$$\lambda_2 = \frac{\theta_a - \theta'_m}{\theta'_m - \theta_b} \lambda_1 = \frac{(1-m_1)\theta_a - m_2\theta_b}{m_1\theta_a - (1-m_2)\theta_b} \lambda_1 \quad \dots\dots\dots(17)$$

となる。次に  $\theta_a = 0$  の時と  $\theta_b = 0$  の時に就て考へる。

1)  $\theta_a = 0$  なる時、これは下面を加熱し上面を外氣溫度まで冷却する場合である。而してこれを更に二つの場合にわけ

a. 圓板Ⅰが標準板、即ち  $\lambda_1$  が既知なる時

$$\lambda_2 = \frac{m_2}{1-m_2} \lambda_1$$

b. 圓板Ⅱが標準板、即ち  $\lambda_2$  が既知なる時

$$\lambda_1 = \frac{1-m_2}{m_2} \lambda_2$$

2)  $\theta_b = 0$  なる時、これは上面を加熱し下面を外氣溫度まで冷却する場合である。

a. 圓板Ⅰが標準板、即ち  $\lambda_1$  が既知なる時

$$\lambda_2 = \frac{1-m_1}{m_1} \lambda_1$$

b. 圓板Ⅱが標準板、即ち  $\lambda_2$  が既知なる時

$$\lambda_1 = \frac{m_1}{1-m_1} \lambda_2$$

従つて  $\lambda_a$  を未知熱傳導率、 $\lambda_b$  を既知熱傳導率とすれば次の如く表はされる。

$$\lambda_a = l \lambda_b \quad \dots\dots\dots(20)$$

茲に  $l$  は上述の諸場合によつて異り

$$\left. \begin{array}{ll} 1a \text{ の時は} & l = \frac{m_2}{1-m_2} \\ 1b \text{ の時は} & l = \frac{1-m_2}{m_2} \\ 2a \text{ の時は} & l = \frac{1-m_1}{m_1} \\ 2b \text{ の時は} & l = \frac{m_1}{1-m_1} \end{array} \right\} \dots\dots\dots(21)$$

である。次に誤差を表はすのに次の方法を用ひる。即ち  $\lambda_a$  の眞實の値を  $\lambda_{at}$  とする時

$$\text{誤差 } \varepsilon \% = \frac{\lambda_a - \lambda_{at}}{\lambda_{at}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(22)$$

今一例として  $k = \frac{1}{5}$  の場合につき種々の  $S$  に對して  $\varepsilon$  の値を計算して圖示すると第3圖の如くなる。尙この外  $k$  の種々の値に就て計算した結果次の事がわかつた。

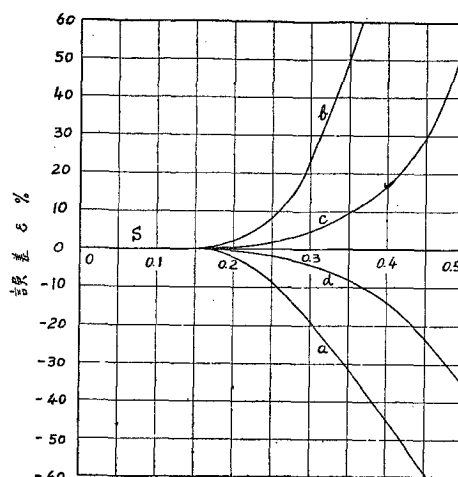
1.  $k$  の値は成る可く 1 に近い方がよい。即ち標準板としてはその熱傳導率が成る可く試験板

の熱傳導率に近いものを選ぶ必要がある。

2.  $5 > k > \frac{1}{5}$  の範圍に於て誤差を 1% 以内に止めるに必要な  $S = \frac{s}{r_0}$  は  $\frac{1}{6}$  で充分である。

3. 熱傳導率の大きい方の平板を低温側におく時は反對におく時より誤差が小になる。

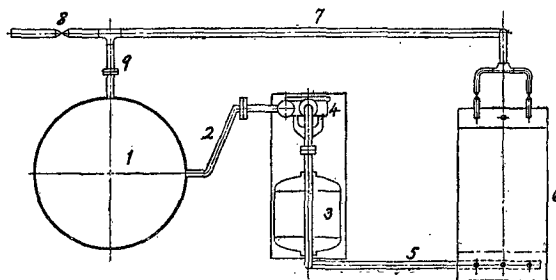
扱實驗に當つて問題になるのは  $k = \lambda_1/\lambda_2$  の値である。k の値が非常に大きいか又は小さい時即ち兩圓板の熱傳導率が著しく異なる時はその厚さが相等しいとすると熱傳導率と逆比の関係で溫度差を生ずるから、非常に大きい溫度差を與へざる限り、熱傳導率の大きい圓板内の溫度降下が小さく測定上の誤差が大きくなると共にその少しの誤差でも結果に大きい影響を與へる。又熱傳導率の小さい方の平板の厚さを薄くして兩平板における溫度降下を近づけることも考へられるが、精度その他の點から感心出來ない。故に標準板としてはその熱傳導率出來るだけ試験板の熱傳導率に近いものを選ぶがよい。



第 3 圖  $s_1 = s_2, \lambda_1/\lambda_2 = \frac{1}{5}$   
 曲線 a  $\theta_a = 0$   $\lambda_1$  既知  
 曲線 b  $\theta_a = 0$   $\lambda_2$  既知  
 曲線 c  $\theta_b = 0$   $\lambda_1$  既知  
 曲線 d  $\theta_b = 0$   $\lambda_2$  既知

### 3. 標準板の熱傳導率

比較法によつて物體の熱傳導率を測定するには標準板の熱傳導率の精密な値を知つておく必要がある。この標準板の熱傳導率は第 4 圖及び第 5 圖の如き装置によつて測定した。第 4 圖に於て貯水槽 1 (容積約 60 l) に貯へられた水は管 2 をへて電動機 3 によつて驅動されるポンプ 4 に入り管 5 を經て試験臺 6 中に送り込まれ、これを冷却した後管 7 及び 9 を經て貯水槽に歸る。

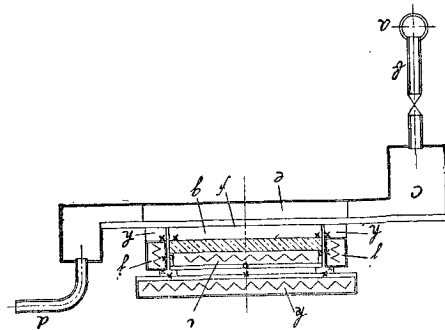


第 4 圖

8 は放水コックである。本裝置を循環する水の溫度の變動を  $0.1^\circ\text{C}$  以下に保つため、水温を空温より可なり高く保つ場合は管 7 の一部に加熱用のニクロム線をまいて損失熱量を補ひ、室温と同程度又はそれ以下の時には冷水をタンク中に加へて加減した。試験臺 6 の詳細が第 5 圖に示されてゐる。主管 a



から分れた三本の支管 6 によつて流水路 c に給水し案内羽根 e で整流し一様な流れとなつた冷却水は試験板 g の下面を冷却し二本の管 d を経て管 7 に入る。この冷却水量は冷却熱量に比して極めて大であるので水温の上昇は極めて小で、貯水槽中の水温の變動に對して無視することが出来る。従つて一基



第 5 圖

準面 f の温度を一樣に保つことが出来る。試験板 g を取囲んで三個の加熱體 i, j 及び k が設けられてゐる。加熱器 j 及び k は加熱器 i 中に發生した熱量が外部へ失はれることを防ぎ、且つ總ての熱が圓板を正しく通過する様に設けたものである。加熱器 i はその下端面の温度を出来るだけ一樣にするため、圓板との接觸部に厚さ 10 mm の銅板を使用した。尚 h は g と同質のものより成る保護輪である。扱實驗を行ふには先づ×印で示した所に設けた熱電對によつて測定した温度が相等しくなる様に加熱器 j 及び k に入る電流を加減する。然る時は加熱器 i で發生した熱量は總て試験板 g を通るものと考えてよい。次に g の側面よりの熱損失を考へる。圖に於て加熱器 i 及び j の夫々の下面温度は(圖中×印)上の加熱調整後は相等しい。且つ h と g とは同種の物質であり、低温度部は共に f 面で一定温度であるから h の外部よりの冷却を考へても少くも h の内面の温度勾配は g のそれと等しいと考へてよい。即ち g 部分より h 部分への損失はないと考へて差支ない。従つて加熱器 i で發生した熱は損失なく試験板 g を通り水に傳はると考へられる。又圖中×印部の相對する温度は○印部を相等しくすればよい事を知つたので以下の實驗では相對する○印部の温度を等しくする様にした。加熱器 i の下端面及び f 面は夫々三ヶ所で面に埋込んだ熱電對によつて温度を測定したが、その差は極めて僅少で全面が一樣な温度にあると考へて差支ない程度のものであつた。使用した熱電對は直径 0.1 mm の銅コンスタンタン線で、その精度は 0.15°C であつた。

今試験板の直径を D、厚さを s、兩面に生ずる温度差を  $\Delta t$ 、加熱量を Q とすれば、熱傳導率  $\lambda$  は次式で與へられる。

$$\lambda = \frac{Qs}{\frac{\pi}{4} D^2 \Delta t} \quad \dots\dots\dots (23)$$

加熱量 Q は加熱器中の電壓降下を E v、電流を I A とすれば

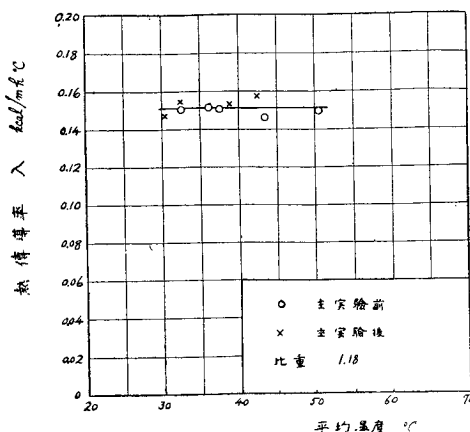
$$Q = \frac{860 EI}{1000} \text{ kcal/h} \quad \dots\dots\dots (24)$$

である。この實驗で最も誤差を生じ易いのは測定面に空氣層の介入することであるから、これを防ぐため流動パラフィンを用ひ、空氣を追出す様にして測定した。

標準板として使用するため試験した圓板は有機ガラスでその寸法は次の如くである。

$$D = 0.18 \text{ m}, s = 0.01433 \text{ m}$$

本品を選んだ理由は實驗結果から明らかな様に、その熱傳導率が以後測定しようとする物質の熱傳導率に近いので比較法の精度を大ならし



第 6 圖 標準板(有機ガラス)の熱傳導率

第 1 表 標準板(有機ガラス)の熱傳導率

	平均温度 °C	熱傳導率 kcal/mh°C
主實驗前	32.5	0.150
	36.0	0.151 <sub>5</sub>
	37.5	0.150
	43.3 <sub>5</sub>	0.145
	50.5	0.149
主實驗後	30.5	0.147
	32.5	0.154 <sub>5</sub>
	37.8	0.153
	42.5	0.158

める事が出来るからである。然し有機ガラスの缺點は高温度における變形が大きいことで、この爲高温度には使用出来ない。

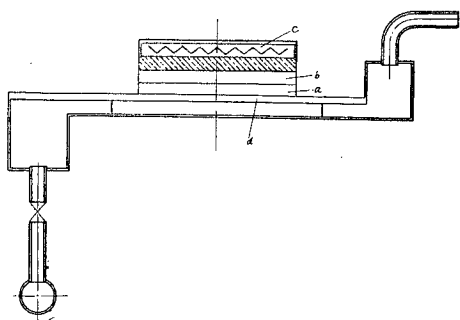
測定結果が第 1 表及び第 6 圖に示される。試験板の平均温度は加熱量及び水温を調節して變化した。圖中の○印は比較法によつて觸媒の熱傳導率を實驗する前に行つた測定によつて得た値であり、×印は該實驗終了後の測定値である。これによつて主實驗中には有機ガラスの變質等による熱傳導率の變化は殆どなかつたと考へてよい。

#### 4. 比較法による實驗裝置

第 7 圖は實驗裝置の説明圖で a は標準板、b は試験板、c は加熱器、d は冷却板である。加熱器 c は電熱によつて高温に保持され、冷却板 d は冷却水によつて低温に保持されるから熱は上方より下方へ定常的に流動し各板面の温度が一定となる。この温度をその中心部で測定し次式によつて熱傳導率を計算する。

$$\lambda_b = \lambda_a \frac{\theta_b - \theta_m}{\theta_m - \theta_a} \dots\dots\dots (25)$$

茲に  $\lambda_a$  は標準板の熱傳導率、 $\lambda_b$  は試験板の熱傳導率、 $\theta_b$  は試験板の上面温度、 $\theta_a$  は標準板



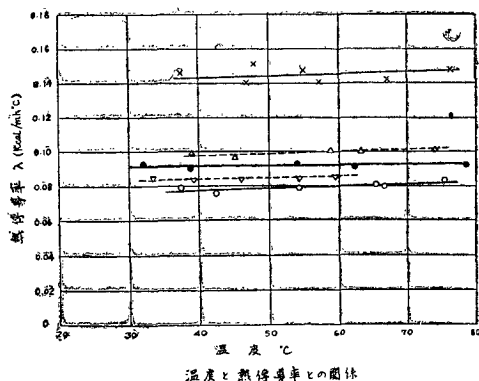
第 7 圖 比較法による熱傳導率測定裝置

の下面溫度， $\theta_m$  は二板の接觸面溫度で，何れも板の中央で測定した値である．この實驗に於て最も誤差を生じ易いのは熱電對の裝置される板面間に空氣層が介入することである．これを防ぐため兩者がパラフィンを吸収しない場合にはその間にパラフィンを流し込み，然らざる場合には乾燥硅藻土で充たして空氣層の出来ない様に努めた．尚粉末を使用する時は必要以上に中間層が厚くなるから夫々の面に熱電對先端を錫箔で包み，糊で貼りつけて測定した．實驗に使用した熱電對線は標準板の熱傳導率の測定に用ひたと同様に直径 0.1 mm の銅コンスタンタン線である．

## 5. 實 驗 結 果

實驗に使用した物質はガソリン合成用の鐵觸媒，コバルト觸媒，硫酸製造用のバナヂューム觸媒並にこれらの觸媒の擔體として使用される硅藻土でその成分は次の如くである．

- a. ガソリン合成用鐵觸媒  
 Fe 100 %, Cu 25 %, Mn 2 %, 硅藻土 125 %
- b. ガソリン合成用コバルト觸媒  
 Co 100 %, Cu 10 %, Th 5 %,  $U_3O_8$  2.5 %, 硅藻土 125 %
- c. 硫酸製造用バナヂューム觸媒  
 硅藻土 70 %,  $K_2PO_4$  20 %,  $V_2O_5$  10 %
- d. 硅藻土といつてもその種類によつてこ



第 8 圖

○鐵觸媒 ●コバルト觸媒 ×バナヂウム觸媒  
 △硅藻土 A ▽硅藻土 B

第 2 表 觸媒の熱傳導率 kcal/mh °C

觸媒	平均溫度 °C	溫度差 °C	熱傳導率 kcal/mh °C	比重量 g/cc
鐵 觸 媒	37.5	12.0	0.0789	0.798
	42.6	15.3	0.0758	
	65.5	17.7	0.0812	
	54.0	18.5	0.0789	0.786
	66.7	21.9	0.0800	
	75.5	27.1	0.0837	
	40.4	17.8	0.0618	0.672
	48.8	17.2	0.0583	
	52.5	15.7	0.0780	0.808
	59.6	13.9	0.0765	
コ バ ル ト 觸 媒	40.0	—	0.0976	0.977
	32.1	16.6	0.0927	1.005
	38.8	16.1	0.0900	
	54.0	16.8	0.0937	1.015
	62.3	15.7	0.0915	
	78.6	24.8	0.0928	
	33.2	25.2	0.0508	0.587
	33.9	19.1	0.0502	
バ ナ ヂ ュ ム 觸 媒	37.5	11.4	0.146	0.940
	46.8	9.5	0.140	
	48.1	10.4	0.151	
	55.5	12.9	0.148	
	57.2	14.2	0.140	
	67.7	17.6	0.142	
	76.9	21.7	0.148	

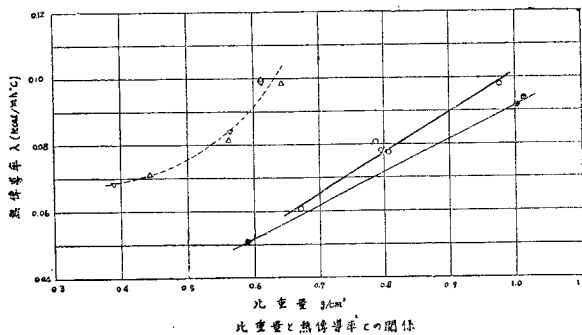
れを擔體として製造した觸媒の活性には相違がある。ガソリン合成用觸媒の擔體として大きい活性を與へるものを硅藻土A、活性の悪いものを硅藻土Bと名付けることとする。試験板は乾燥粉末をセルロイド枠で側面を作つた内に入れたもの及び水練り後板状として乾燥したものゝ二種である。水練りによる場合は一様な試験板が得難く如何にしても試験板中の小氣泡を完全に除去する事が出来なかつた。第2表及第3表に實驗結果を示す。

第8圖は温度と熱傳導率との關係を示す線圖で○印はガソリン合成用鐵觸媒、●印はガソリン合成用コバルト觸媒、×印は硫酸製造用バナヂウム觸媒、△印は硅藻土A、▽印は硅藻土Bである。これによつて知られる事は

第3表 硅藻土の熱傳導率 kcal/mh °C

種類	平均溫度 °C	溫 度 差 °C	熱傳導率 kcal/mh° C	比 重 量 g/cc
A	38.4	11.3	0.0985	0.642
	39.4	12.9	0.0985	
	58.8	15.0	0.1008	0.612
	63.2	13.0	0.1002	
	73.9	20.9	0.1015	
	39.0	13.7	0.0989	
	45.2	13.8	0.0968	
	37.9	20.5	0.0712	0.446
	44.0	20.5	0.0712	
	45.2	16.6	0.0812	0.563
B	46.1	15.5	0.0837	0.565
	54.3	14.6	0.0843	
	59.4	14.4	0.0852	
	33.4	15.0	0.0844	
	39.3	14.3	0.0833	
	36.4	13.7	0.0682	0.39
	48.6	12.3	0.0987	0.613

この實驗の温度範圍では温度が熱傳導率に及ぼす影響は極めて小である。これに反し比重量が



第 9 圖

熱傳導率に及ぼす影響は著しい事が認められたので同一材料で比重量の異なる試験板（同一材料でも製造の仕方によつて比重量が異なる。）を作つて實驗した。第9圖はその結果で圖中の記號は第8圖と同一である。これによつて熱傳導率は比重量と共に増加することが判る。

## 6. 綜 括

1) 比較法によつて熱傳導率を測定する場合の誤差に就て理論的考察を行ひ、次の結論を得た。

a) 標準板と試験板との厚さを同一にする場合、兩板の熱傳導率の差は成る可く少い方がよい。

b) 試験板と標準板との熱傳導率の比が5又は5以内の場合(厚さは同一とする)理論測定誤差を1%以内ならしめるには板の半徑(圓板とする)と厚さとの比は6より小ならざる様にせねばならぬ。

c) 熱傳導率の大きい方の板を低温側におく時は反對側におく時より誤差が小である。

2) 標準板として使用する有機ガラスの熱傳導率を絶對法によつて30~50°Cの範圍に測定した。

3) ガソリン合成用の鐵觸媒、コバルト觸媒、硫酸製造用のバナヂューム觸媒及び二種の硅藻土につきその熱傳導率を30~80°Cの範圍で測定した。その結果熱傳導率に及ぼす温度の影響は比較的小であるが、比重量の影響は著しい事を知つた。